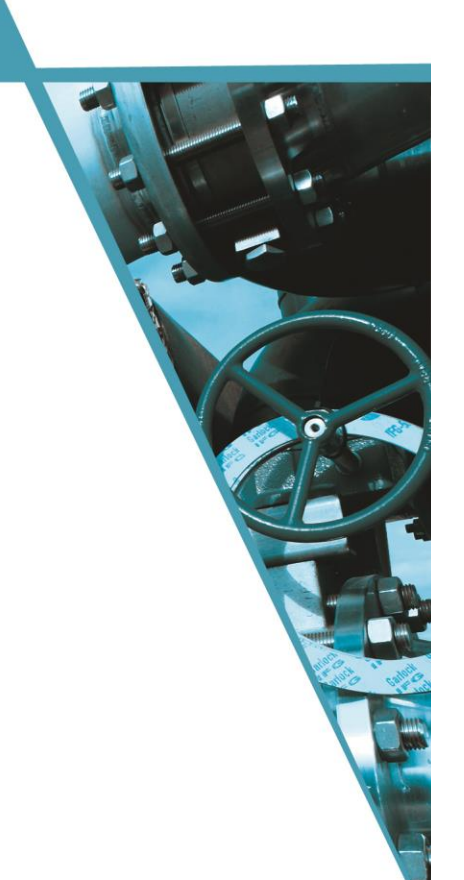


CENTRO DE VINCULACIÓN
FCEFyN - UNC

RELEVAMIENTO DE LOS EFLUENTES GENERADOS POR PORTA HERMANOS S.A







Facultad de
Ciencias Exactas
Físicas y Naturales

Av. Vélez Sarsfield 1611 | Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina
Tel.: (+54)351-4333078 | cetequi@efn.unc.edu

ÍNDICE

RESUMEN……………………………………………………………………………………4

INTRODUCCIÓN………………………………………………………………………..4

MONITOREO DE EFLUENTES LÍQUIDOS……………………………………….5

MONITOREO DE MATERIAL PARTICULADO…………………………………..6

MONITOREO DE EMANACIONES GASEOSAS……………………………….10

REFERENCIAS…………………………………………………………………………13

ANEXOS………………………………………………………………………………......14

RESUMEN

A partir de la denuncia formulada por Cruz Silvia Marcela y otros c/ Porta hermanos S.A, la Fiscalía de Instrucción del Distrito Uno Turno 3º encomendó al Centro de Vinculación de Tecgnología Química Industrial (CeTeQuI), de la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, una pericia ambiental con el objeto de determinar posibles contamminantes en efluentes líquidos y gaseosos, en la causa Expte, SAC Nº 1747698, designando como Peritos Oficiales a:

Prof. MCs. Andrea Marin; Prof. Ing. Daniel Yorio; Prof. MCs. Nancy Larrosa; Prof Consulto Dr. Vicente Gianna.

A tales efectos se realizaron tres monitoreos con toma de muestras en la empresa y en los alrededores.

Para su mejor comprensión se informó la metodología y resultados de los monitoreos y análisis de las muestras en diferentes capítulos según el tipo de efluente.

Se concluyó que el efluente líquido generado por la empresa, habiéndose tomado la DBO como indicadora de eficiencia de tratamiento, cumple con lo permitido por el Decreto 415 para ser descargado a pozo absorbente.

El material particulado PM 10 (material particulado menor a diez micrones) medido en las inmediaciones de la planta, se encuentran por debajo del límite máximo recomendado por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU., (USEPA).

Las mediciones de los contaminantes en aire fueron realizados en dos fechas diferentes. En el primer muestreo, las concentraciones de los contaminantes solicitados por los demandantes, presentaron en las doce muestras analizadas (tres en cada uno de los cuatro sitios elegidos) gran variación de concentraciones en función del sitio monitoreado. En tres de las doce muestras se detectó etanol, en una ácido acético y en nueve dióxido de carbono. En ninguna muestra se detectó Acetato de Etilo y Acetaldehído. Las concentraciones medidas, en todos los casos estuvieron por debajo de los lìmites permitidos por la USEPA.

El segundo monitoreo se realizó luego de que a pedido de los peritos oficiales se ampliara el plazo de realización de la pericia con el objeto de realizar un monitoreo aleatorio en el

momento que los demandantes lo requieran, indicando que están frente a un episodio manifiesto de afecciones a su salud y/o el ambiente. En esta oportunidad se tomo muestras en tres sitios fijos y en tres ambulantes.

INTRODUCCIÓN

La empresa Porta Hermanos S.A actualmente se encuentra emplazada en Av. Ciudad de Valparaíso 4850 de la ciudad de Córdoba. La industria se dedica a la producción de licores, alcoholes medicinales e industriales y vinagres. En el mes de febrero del año 2012 se comienza con la producción de bioetanol. A partir de esa fecha los vecinos del sector manifiestan que comenzaron episodios que afectaron la salud de la población, lo cual generó la denuncia formulada por Cruz Silvia Marcela y otros c/ Porta hermanos S.A, motivo de esta pericia.

En el presente informe se muestran los monitoreos y relevamientos realizados en la empresa y su alrededores. Desde las 8 hasta las 18 horas del día 17 de junio y desde las 23 horas del día 11 de octubre hasta la 1 hora del 12 de octubre se tomaron muestras de aire en los alrededores de la planta.

Además, durante los días 2 de junio, xx de septiembre y 29 de octubre se realizaron inspecciones en la planta para conocer el proceso productivo, reconocer los eventos que generaba los olores denunciados por los vecinos y finalmente verificar las mejoras realizadas en la planta para mitigar el problema.

OBJETIVO

- Determinar la presencia y cuantificar de los contaminantes solicitados por los demandantes.

1. MONITOREO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

1.1 METODOLOGÍA

Como monitoreo complementario el día 2 de junio de 2014, siendo las 12 horas se realizó un recorrido por el sector destinado al tratamiento de los efluentes líquidos generado por la industria.

Figura 1:



Habiendo recorrido la instalación se procedió a la toma de muestra del efluente. In situ se midió temperatura del líquido y en laboratorio se midió pH y se determinó la demanda biológica de oxígeno (DBO). Utilizándose este último como parámetro indicador del

funcionamiento del sistema y para el control del cumplimiento de las Normas Provinciales de control de vertido, Decreto 415/99.

Las técnicas analíticas se realizaron según Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition, Washington, D.C.

1.2 RESULTADOS

En la Tabla 1.1 se muestran los resultados de las determinaciones

Tabla 1.1: Mediciones realizadas al efluente líquido generado en la planta Porta

Parámetro	Valor medido	Valor de referencia Decreto 415*
Temperatura (º C)	16	< 40° C
pH (upH)	6,5	5,5-10
DBO_5 (mg/L)	41,5	100

- Normas para la Protección de los Recuso Hídricos Superficiales y Subterráneos.

1.3 CONCLUSIONES

Los parámetros controlados cumplen con lo exido por el Decreto 415/99 para la descarga de efluentes líquidos a pozo absorvente, colectoras cloacales y conductos pluviales.

2.MONITOREO DE MATERIAL PARTICULADO

2.1 METODOLOGÍA

El día 17 de junio siendo las 8 horas se iniciaron las actividades para el control de material particulado PM 10 (material particulado menor a diez micrones) en las inmediaciones de la planta. Se realizó un muestreo en posición Sotavento y otro Barlovento para determinar el cumplimiento de los valores resultantes con las normas y legislación de referencia:

- ✓ Ley de la Provincia de Buenos Aires N° 5965/58, Decreto 3395/96 y resolución 242/97, en la que establece que cuando se hagan determinaciones de calidad de aire podrán utilizarse técnicas y muestreo de análisis recomendadas por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU., (USEPA). Los métodos aprobados por dicha agencia se hallan descriptos en el titulo 40, parte 50, apéndice J del código federal de regulaciones de dicha agencia.

Instrumental utilizado

- Cabezal con ciclón discriminador de partículas PM-10
  - ✓ Marca: Tecora (Italia)
  - ✓ Modelo: TCR 40
- Bomba
  - ✓ Marca: SISA(USA)
  - ✓ Modelo: Mega Lite
  - ✓ N° de serie: 13980
- Balanza analítica
  - ✓ Marca: OHAUS-Modelo Adventur
  - ✓ N° de serie: AR 2140S/NK341
- Anemómetro
  - ✓ Marca: Prova
  - ✓ N° de serie: 044005538

* Estación meteorológica
  - ✓ Marca: TFA
  - ✓ N° de serie: 351043

2.2 RESULTADOS

Las Tablas 2.1 y 2.2 muestran los resultados del muestreo de material particulado realizado en posición sotavento y borlavento respectivamente.

Tabla 2.1: MP 10 en Posición sotavento

DATOS TÉCNICOS DE MUESTREO					
Coordenada geográfica	Caudal de muestreo	Tiempo de muestreo	Volumen muestreado	Volumen muestreado corregido a CNPT(1)	
S: 31° 28’ 10,7’’ W: 64° 11’ 28,6’’	16,6 L/min	10 horas	10,18 m^3	9,29 m^3	
DATOS AMBIENTALES					
Temperatura ambiente promedio	Presión atmosférica	Humedad relativa	Dirección predominante del viento	Velocidad del viento promedio	
13,2 ºC	969,6 hpa	77 %	SE	5,2 Km/h	
RESULTADOS DEL MUESTREO					
Posición	Nº de muestra		Hora inicial	Concentración (1)	Límite máximo permitido en el Decreto 3395/96(1)
Sotavento	1		8:45	0,107 mg/m^3	0,150 mg/m^3

(1) CNPT: A 25°C y 1 atm.

Tabla 2.2: MP 10 en posición Barlovento

DATOS TECNICOS DE MUESTREO				
Coordenada geográfica	Caudal de muestreo	Tiempo de muestreo	Volumen muestreado	Volumen muestreado corregido a CNPT[1]
S: 31° 28’ 18,7’’ W: 64° 01’ 34,0’’		9 horas	9,32 m^3	8,50 m^3

DATOS AMBIENTALES				
Temperatura ambiente promedio	Presión atmosférica	Humedad relativa	Dirección predominante del viento	Velocidad del viento promedio
13,4 ºC	969,6 hpa	77 %	SE	5,2 Km/h

RESULTADOS DEL MUESTREO					
Posición	Nº de muestra.		Hora inicial	Concentración [1]	Límite máximo permitido en el Decreto 3395/96 [1]
Sotavento	2		9:15	0,117 mg/m^3	0,150 mg/m^3

(1) CNPT: A 25°C y 1 atm.

2.2 CONCLUSIÓN

Los valores medidos están por debajo del límite máximo recomendado por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU., (USEPA).

3. MONITOREO DE EMANACIONES GASEOSAS

Para la determinación de emanaciones gaseosas se realizaron dos monitoreos. El primero el día 17 de junio, fecha combinada por todas las partes para la realización del mismo. El segundo a solicitud de los vecinos, se realizó durante las últimas horas del día 11 y las primeras horas del día 12 de octubre. Para la realización de este segundo monitoreo previamente se había solicitado autorización al juez para ingresar a la planta y/o tomar muestras en los alrededores sin necesidad de avisar con anticipación a todas las partes.

3.1 PRIMER MONITOREO

3.1.1 METODOLOGÍA

Toma de muestras durante el primer monitoreo

Se instalaron las bombas para la toma de muestras de aire, en cuatro de los domicilios sugeridos por los vecinos. En la Figura 3.1 se muestran los sitios monitoreados sobre una imagen de google



Figura 3.1. Sitios monitoreados

En la Tabla 3.1 ubicación, coordenada geográfica y equipo muestreador utilizado en cada sitio.

Tabla 3.1 Ubicación de los sitios monitoreados

Sitio	Ubicación	Coordenada geográfica	Equipo muestreador
1	Ordoñez 507	S: 31°28'22,2'' W: 64°11'36,8''	Bomba SKC 224-44XR N° Serie 574667
2	Barrera 4925	S: 31°28'18,8'' W: 64°11'34''	Bomba SKC 224-PCXR9 N° Serie 866498
3	Garzón 4960	S: 31°28'21,9'' W: 64°11'25,8''	Bomba SKC 224-PCXR7 N° Serie 516064
4	Igarzabal 648	S: 31°28'20,7'' W: 64°11'29,6''	Bomba BUCK-L-4 N° Serie L403369

Para cada toma de muestra, las bombas funcionaban durante veinte minutos, incorporando un caudal de 0,5 L/min. Se recogieron doce muestra en total, tres en cada sitio de muestreo. En la Tabla 3.2 se indican las identificaciones de las mismas.

Tabla 3.2: Identificación de las muestras y horario de muestreo

Sitio	Identificación de muestra	Hora	Temperatura
1	1-1	9:30 a 9:50	12,5º
	1-2	12:40 a 13:00	12,7º
	1-3	18:00 a 18:20	15,2º
2	2-1	9:20 a 9:40	13,4º
	2-2	13:00 a 13:20	13,7º
	2-3	18:00 a 18:20	15,2º
3	3-1	9:10 a 9:30	12,6º
	3-2	12:20 a 12:40	13,0º
	3-3	18:00 a 18:20	15,1º
4	4-1	9:55 a 10:15	11,7º
	4-2	13:00 a 13:20	13,7
	4-3	18:00 a 18:20	15,0º

Procesamiento de las muestras

Las muestras se eluyeron con 1 ml de Sulfuro de Carbono. Se agregó a cada muestra 0,040 mg de timol como estándar interno.

Se utilizó un equipo Clarus 600, Perkin Elmer N° de serie 664N9100105. Los datos fueron adquiridos empleando el programa TurboMass 5.4.2.

Columna: DB5 (60 m, 0.25 mm ID, 0.25 m de partícula), marca Perkin Elmer. Carrier: Helio (49.6 psi), Inyector: 300ºC. Programa: Temp inicial 60ºC (1 min), Rampa: 10ºC/min, Temp Final 310ºC (1 min.). La muestra se inyectó en modo de inyección Splitless.

GC-MS El cromatograma fue obtenido en modo ‘‘scan’´, desde m/z =30 a m/z =450 (scan time: 0.2 s, inter-scan time: 0.1s), solvent delay: 1 min.

La identificación de los picos se realiza por comparación con los espectros de las Bibliotecas del programa NIST MS Search 2.0.

3.1.2 RESULTADOS

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados de los compuestos solicitados por los demandantes.

Tabla 3.3. Concentraciones medidas

Muestra	Dióxido de carbono (mg/m^3)	Etanol (mg/m^3)	Ácido acético (mg/m^3)
1-1	n/d	1,23	
1-2	n/d	n/d	
1-3	n/d	n/d	
2-1	10,92	331,67	15,18
2-2	0,72	241,60	
2-3	0,68	n/d	
3-1	98,53	n/d	
3-2	80,6	n/d	
3-3	394,71	n/d	
4-1	123,91	n/d	
4-2	108,82	n/d	
4-3	93,59	n/d	

n/d: no detectado

Acetato de Etilo y Acetaldehído no fueron detectados en ninguna muestra.

3.1.3 CONCLUSIÓN

Los parámetros reportados presentan gran variación de concentraciones en función del sitio monitoreado. En ningún caso las concentraciones detectadas superan los límites permitidos por la USEPA.

De manera complementaria se realizó un monitoreo en el silo

Carbon dioxide, Hydrazine-Methyl, Cyclopentane, methyl, Cyclohexane, toluene, Xileno, Nonane, β-Myrcene, Decane, D-Limonene, Tetradecane

3.2 SEGUNDO MONITOREO

El día 11 de octubre de 2014 en horas de la noche los peritos oficiales recibieron un llamado telefónico de los vecinos, solicitando se hicieran presente en el barrio para realizar un monitoreo de aire, informando que se daban los contextos por ellos denunciados, y que las condiciones climáticas eran las indicadas para la toma de muestras.

Siendo las 22:45 horas del mismo día se presentan los peritos oficiales Ing. Daniel Yorio y la Ing. Nancy Larrosa para iniciar las actividades. Por parte de los vecinos se encontraba la denunciante Sra. Silvia Cruz, acompañada por tres personas más, dos de sexo masculino y una de sexo femenino. Ante el llamado de los peritos oficiales también se hicieron presentes el perito de parte Dr. Marcelo Suarez y el Ing. Carlos Gualpa por parte de Porta Hnos.

3.2.1 MATERIALES Y MÉTODOS

Monitoreo

Se recogieron seis muestra en total, tres en sitios fijos y tres muestras ambulantes. Las muestras ambulantes se tomaron en movimiento, realizando desplazamientos aleatorios entre el sitio fijo y aproxidamente cien metros hacia el sur de cada sitio fijo.

En la Tabla 3.2 se indican datos de la toma de muestra recogidas.

Tabla 3.2 Ubicación de los sitios monitoreados

Sitio	Ubicación	Coordenada geográfica	Hora inicio toma de muestra	Equipo muestreador
1 F	Barrera 4933		23:13	
1 A	Barrera 4933		23:14	
2 F	Cazón 4932		23:47	
2 A	Cazón 4932		23:48	
3 F	Carrera 4232		0:17	
3 A	Carrera 4233		0:18	

F: Fijo
A: Ambulante

Para cada toma de muestra, las bombas funcionaban durante veinte minutos, incorporando un caudal de 0,5 L/min. en los sitios fijos y 1 L/min. en las muestras ambulantes.

Según datos meteorológicos del Aeropuerto Córdoba de las 0 horas del día 12 de octubre de 2014, las condiciones climáticas aproximadas fueron:

Temperatura: 15,4º C

Humedad: 49 %

Presión: 960,6 hPa

Viento: N 11 Km/h

Procesamiento de las muestras

Las muestras son cartucho para volátiles, y cada una se eluye con 1 ml de Sulfuro de Carbono. Se agregó a cada muestra 0,1748 mg de timol como estándar interno (disuelto en CS2).

GCMS Clarus 600, Perkin Elmer N° de serie 664N9100105. Los datos fueron adquiridos empleando el programa TurboMass 5.4.2.

Columna: DB5 (60 m, 0.25 mm ID, 0.25 m de partícula), marca Perkin Elmer. Carrier: Helio (49.6 psi), Inyector: 250ºC. Programa: Temp inicial 40ºC (1 min), Rampa: 6ºC/min hasta 90ºC, rampa: 18ºC/min, Temp Final 180ºC. La muestra se inyectó en modo de inyección Splitless.

GC-MS El cromatograma fue obtenido en modo ‘‘scan’´, desde m/z =30 a m/z =400 (scan time: 0.2 s, inter-scan time: 0.1s), solvent delay: 1 min.

3.2.2 RESULTADOS

	F1	A1	F2	A2	F3	A3
Methanol (mg/m^3)	6,7	203,56		27,80		11,49
Acetic Acid, Hydroxy (mg/m^3)			2,13		22,68	
Formic Acid, Methyl Ester (mg/m^3)	1,08	26,90	0,56	2,90	2,11	3,67
Ethyl Ether (mg/m^3)	40,48	1766,00	25,71	102,76	152,52	82,31
Pentane, 3-methyl- (mg/m^3)		11066,13		984,32		
Pentane, 2,2-dimethyl- (mg/m^3)		1397,87		93,79		12,50
Pentane, 2,4-dimethyl- (mg/m^3)		1022,60		50,56		10,26
Cyclopentane, methyl (mg/m^3)	1,03	9915,55	0,49	646,75		89,65

Cyclohexane (mg/m^3)		792,75		47,83		9,88

4. RELEVAMIENTO DE LAS INSTALACIONES

En los meses de junio y septiembre se realizaron inspecciones en la planta industrial para conocer el proceso productivo, reconocer los eventos que generaba los olores denunciados por los vecinos y finalmente verificar las mejoras realizadas en la planta para mitigar el problema. En este último relevameitno realizado el 29 de octubre, con la presencia de los peritos de parte, se recogió la información de las siguientes mejoras:

1. Intalación de un lavador de gases con recuperación total de agua (con sistema propio de enfriamiento) para lavado de los vapores generados en el secado de granos destilados (Figura 1). El sistema condensa la totalidad de los vapores y además lava el aire eliminando compuestos que pueden causar olor.

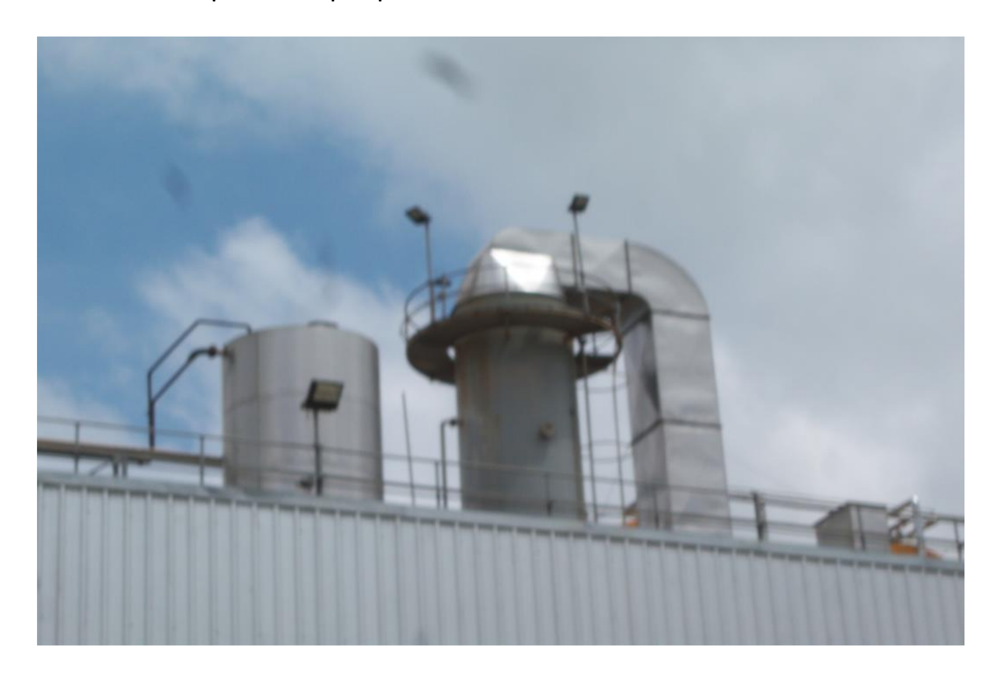


Figura 1: Lavador del sistema neumático de transporte gases de molino

2. Reingeniería del lavado del sistema neumático de transporte gases de molino: se readecuó el sistema para lavado con mayor cantidad de agua fresca, y separación de gotas en la salida de gases.



Sistema de aspiración y oxidación de COV

3. Nueva torre lavadora de gases para CO2: se colocó una nueva torre lavadora del CO_2 generado en la fermentación, que trabaja con agua refrigerada por un chiller, bajando la temperatura de trabajo a 5 C, lo que permite un lavado más efectivo, con mayor recuperación de compuestos orgánicos.



Sistema de almacenamiento de CO_2

4. Doble lavado de gases de CO_2: se implementó un ducto de lavado de los gases, a la salida de la primera torre lavadora, direccionándolos al sistema de refrigeración general de la planta.



Equipo de recuperación de CO_2

5. Oxidación de compuestos orgánicos volátiles: se diseñó y construyó un sistema de aspiración y oxidación de COV, aspirando los vapores en los puntos de generación (zona de carga de burlando húmeda, tanques de vinazas, lavador de gases de hornos de secado), los comprime y los envía a los quemadores de caldera para ser oxidados térmicamente durante la combustión.



Cerramiento de tanques de lavado de fusel

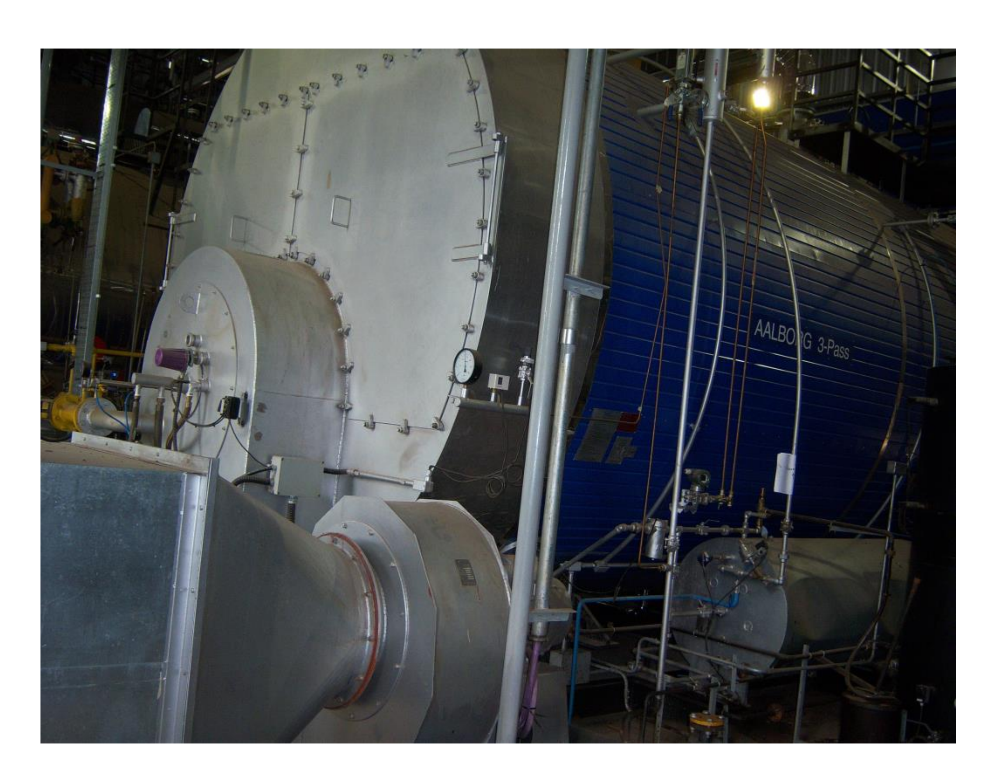
6. Modificación del sistema de lavado de Fusel: se cambiaron los lavadores de aceite de fusel por un sistema con mayor hermeticidad para evitar posibles fugas de olor por las tapas.



Sistema de inyección de gases para oxidación en la caldera

7. Planta de licuación de CO2:se construyó una planta de y licuación de CO2, que permite recuperar la casi totalidad del CO2 generado y darle un uso comercial.

8. Se construyó nueva playa de tanques con tanques API con válvulas de presión y vacío, lo que permite una atmósfera controlada evitando venteos



Caldera

Posee tratamiento de efluentes para bajar DBO por lombricultura con recirculación del agua tratada.



Es todo lo que se informa

REFERENCIAS

- Agencia de Protección Ambiental de EE.UU., (USEPA). ,titulo 40, parte 50, apéndice J del código federal.
- Decreto 3395/96, reglamento de la Ley 5965.
- Ley 5965 , 1958. Ley de protección a las fuentes de provisión y a los cursos y cuerpos receptores de agua y a la atmósfera.
- Normas para la protección de los recursos hídricos superficiales y subterráneos de la provincia de Córdoba. Decreto 415 (1999).
- Resolución 242/97, complementaria del Decreto 3395/96 reglamentario en materia de Efluentes Gaseosos de la Ley N° 5965/58.